萘在典型介孔碳上的脱附性能研究

李子宜[1]，刘应书[1,2]，杨雄[1,2]，孟苗苗[1]，张传钊[3]

（1. 北京科技大学能源与环境工程学院，北京，100083；
2. 北京科技大学北京高校节能与环保工程研究中心，北京，100083；
3. 北京联合大学生物化学工程学院，北京，100101）

摘　要：本文基于程序升温脱附(TPD)热重实验对典型多环芳烃，萘，在三种典型介孔碳 CMK-3、CMK-5 和 FDU-15 以及传统椰壳活性炭(AC)上的脱附性能进行了研究。采用 Kissinger 方程预估、Coats-Redfern 方程求算、主曲线法校验的组合式热分析方法准确获取了萘在四种吸附剂上的脱附动力学三因子(脱附活化能 E_a、指前因子 ln$A$ 与机理函数)。结果表明，CMK-3、CMK-5 和 FDU-15 对萘的脱附再生性能明显优于椰壳 AC，脱附峰值温度排序呈：CMK-5<CMK-3≈FDU-15<椰壳 AC。萘在椰壳 AC(E_a=101.5 kJ/mol)上的脱附内扩散阻力最大，CMK-3(E_a=67.0 kJ/mol)居其次，二者均为扩散控速。萘在 CMK-5(E_a=58.3 kJ/mol)与 FDU-15(E_a=46.5 kJ/mol)上的脱附过程均为反应控速，CMK-5 由于微孔较多而 E_a 较高，但较 FDU-15 具备更为有序的多类型孔道分布，整体上对萘的脱附性能最佳。

关键词：多环芳烃；介孔吸附剂；大气污染；脱附动力学；热分析

中图分类号： X511　　　　**文献标识码：** A

Study of Naphthalene Desorption Properties on Typical Mesoporous Carbons

LI Zi-Yi[1], LIU Ying-Shu[1,2], YANG Xiong[1,2], MENG Miao-Miao[1], ZHANG Chuan-Zhao[3]

(1. School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083, China;
2. Beijing Engineering Research Center for Energy Saving and Environmental Protection, University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083, China;
3. College of Biochemical Engineering, Beijing Union University, Beijing, 100101, China)

Abstract: In this work, desorption kinetics of naphthalene as a typical polycyclic aromatic hydrocarbon on three typical mesoporous carbons, CMK-3, CMK-5 and FDU-15, and a conventional coconut-shell activated carbon (AC) has been studied through temperature programmed desorption (TPD) thermogravimetric experiments. A combined thermogravimetric analysis method with estimation by the Kissinger equation, calculation by the Coats-Redfern equation, and verification by the masterplot method, is adopted to accurately achieve the kinetic triplets (the desorption activation energy, E_a, the pre-exponent factor, ln$A$, and the desorption reaction model) for naphthalene desorption on four adsorbents. The results show that desorption performances on CMK-3, CMK-5 and FDU-15 are significantly better than on the coconut-shell AC, rendering the order of the desorption peak temperature: CMK-5<CMK-3≈FDU-15< coconut-shell AC. Desorption of naphthalene on coconut-shell AC (E_a=101.5 kJ/mol) show great internal diffusion resistance, followed by CMK-3 (E_a=67.0 kJ/mol), both with diffusion as the rate-controlling step. With reaction as the rate-controlling step, desorption of naphthalene on CMK-5 (58.3 kJ/mol) and FDU-15 (46.5 kJ/mol) show smaller E_a. For CMK-5, E_a is higher compared to FDU-15 due to higher microporosity, whereas a more orderly distributed multi-type pore channels makes it the best adsorbent in this study in terms of the overall performance of naphthalene desorption.

Key words: Polycyclic aromatic hydrocarbons; Mesoporous adsorbents; Air pollution; Desorption kinetics; Thermogravimetric analysis

---

收稿日期：2017-05
基金项目：国家自然科学基金资助项目(No. 51478083、21676025)、北京市自然科学基金资助项目(No. 8174064)
作者简介(第一作者)：李子宜(1990--)，男，博士研究生，主要从事气体吸附与分离研究。

0 引言

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons，PAHs)是环境中广泛存在的一类持久性有机污染物，是最早发现且数量最多的一类致癌物[1]。随着人类生产生活的快速发展，PAHs 的排放量逐年增加，控制净化工业尾气中 PAHs 至关重要。吸附法因具备去除效率高、能耗低、操作简单等优势被认为是最具潜力的 PAHs 控制技术之一[2]，而吸附剂的性能在其中扮演着关键角色。

传统吸附剂如活性炭等由于具较丰富的微孔孔容而有着较大的吸附量[3,4]，但其对 PAHs 等大分子的吸附存在传质速率慢、吸附速率低、再生困难等实际问题[5,6]。介孔吸附剂的出现为改善这些问题提供了行之有效的解决方案，其中介孔碳材料由于其较强的表面疏水性与热稳定性对非极性分子的吸附具有较大优势[7]。Ryoo 等以 SBA-15 为模板剂，通过反相复制先后获得了 CMK-3 和 CMK-5 两种介孔碳材料，材料均很好地保留了有序的介孔结构[8,9]。赵东元等通过界面自组装技术合成了 FDU 系列介孔碳材料[10,11]，代表性的有类似 SBA-15 六方结构的 FDU-15，其稳定性较佳。以上三种介孔碳材料均具备介孔、微孔并存的孔道结构，研究表明，针对二环 PAH 萘的吸附，三者吸附性能均优于活性炭[12]，但在脱附再生性能方面的分析则鲜有报道。

脱附的难易以及脱附动力学特性是吸附剂选择的关键指标，亦为 PAHs 的吸附净化研究的重要内容之一。程序升温脱附(Temperature Programmed Desorption，TPD)是主流的热分析技术之一。热分析手段方面，多升温速率法与机理函数拟合法结合求取动力学三因子是目前最受推崇的一类方法，其广泛应用于热分解领域，但采用热分析法研究吸附质在吸附剂上的脱附机理却报道较少[13]。

本文结合主曲线法优化了脱附热分析方法，以典型 PAHs 萘为代表，获取了其在介孔碳(CMK-3、CMK-5 和 FDU-15)和椰壳活性炭(AC)上的脱附动力学三因子，即脱附活化能、指前因子、机理函数，分析对比了各吸附剂上脱附难易原因与脱附行为机制，完成对脱附动力学的全面考察，进而为高性能 PAH 介孔吸附剂的设计及应用提供科学参考。

1 实验原理

1.1 吸附剂表征

实验所用吸附剂，介孔碳 CMK-3、CMK-5 与 FDU-15 购自淄博华通化学试剂有限公司、椰壳 AC 购于江苏南通活性炭有限公司。

采用 Dmax-2500 X 射线衍射仪(Rigaku，美国)对三种介孔碳的小角 X 射线粉末衍射(XRD)图谱进行表征测试，阴极用 Cu Kα 辐射源，X 射线的管电压为 40kV，管电流为 200mA，衍射角扫描范围为 0.5~10°，扫描速度为 0.5°/min。采用 Autosorb-1 型物理吸附仪(康塔，美国)对四种吸附剂的 Ar 吸脱附等温线(87 K)进行测试，得到孔径分布、孔容与比表面积等孔道特性参数。总孔容由相对压力 P/P_0=0.99 时吸附量计算得到，孔径分布由 NLDFT 法计算得到，比表面积通过脱附曲线经 BET 方程计算得到。

1.2 脱附样品制备

实验所用吸附质，萘(≥99.7%，GC)，购自 Sigma-Aldrich。取 0.20±0.01g 萘加入至 10±0.1g 的甲醇溶液中，后向溶液中加入 0.12±0.01g 吸附剂，置于 298 K 恒温水浴槽中 12 h 后过滤，将样品与滤纸一同置于 333 K 干燥箱内 2 h，得到各吸附剂待脱附样品，干燥后封存备用。此外，对各吸附剂制备仅附着甲醇的样品和空白样品，用以空白实验。

1.3 TPD 实验条件

采用 Q50 型热重分析仪(沃特斯，美国)，记录 TPD 实验中各样品在不同升温速率下的重量变化，即失重(TG)曲线。取每组吸附剂样品四份，每份 20±1 mg，将样品置于热重腔内坩埚中，通入 50 mL/min 高纯 N_2 作为载气，分别在 8 K/min、16 K/min、20 K/min 三个升温速率下进行 TPD 实验。实验初始平衡温度为 293 K，保温 5 min 后，开始升温并记录失重曲线；升温至样品质量不再明显变化，停止记录数据，保持 30min 后停止加热；将不同升温速率下的 TG 曲线转换为失重速率(DTG)曲线。此外，每种样品在相同条件下进行了两组重复性实验，TG 曲线基本重合，实验重复性较好；同时空白实验验证了吸附剂上残留的少量甲醇对脱附的影响可忽略不计。

2 热分析方法

2.1 脱附动力学三因子的求算

根据所测得的脱附过程中样品失重量，可转换得到 TG 曲线。脱附传化率，α，可由下式计算得到：

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \tag{1}$$

式中，m_0 为样品初始重量，m_t 为样品在 t 时刻的重量，m_f 为样品脱附结束时的最终重量。非等温条件下的脱附速率可由下面的通用方程表述：

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta\frac{d\alpha}{dT} = A \cdot e^{-E_a/RT} \cdot f(\alpha) \tag{2}$$

式中，β 为升温速率，T 为绝对温度，R 为气体常数。E_a 为脱附活化能，A 为 Arrhenius 指前因子，$f(\alpha)$为反应机理函数微分形式，三者合称动力学三因子。在采用机理函数拟合分析脱附动力学之前，需预估 E_a 和 A。Kissinger 方程是最常见且简便的方法之一：

$$\ln(\frac{\beta}{T_{\max}^2}) = \ln(\frac{A_k R}{E_{a,k}}) - \frac{E_{a,k}}{R}(\frac{1}{T_{\max}}) \quad (3)$$

式中，$T_{\max}$ 为 DTG 曲线峰值处所对应的温度，将 $\ln(\beta/(T_{\max})^2)$ 对 $1/T_{\max}$ 做图可由斜率得到预估活化能 $E_{a,k}$，由截距得到指前因子 A_k。

为进一步筛选得到适宜的机理函数，基于 TPD 实验数据，采用 Coats-Redfern(C-R)方程对如表 1 所示的几种常见机理函进行拟合拟合[14]：

$$\ln\left(\frac{g_i(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{A_i R}{\beta E_{a,i}}(1-\frac{2RT}{E_{a,i}})\right] - \frac{E_{a,i}}{RT} \cong \ln\left[\frac{A_i R}{\beta E_{a,i}}\right] - \frac{E_{a,i}}{RT} \quad (4)$$

式中，“i”代表特定反应机理函数，$g_i(\alpha)$为机理函数积分形式。基于式(4)逐一采用各机理函数对 TPD 实验数据进行拟合，以 $\ln[g(\alpha)/T^2]$对 $1/T$ 作图可由斜率与截距分别得 $E_{a,i}$ 与 $\ln A_i$。取线性拟合度最高(相关系数 R^2 最大)、且 $E_{a,i}$ 与 $\ln A_i$ 值与 Kissinger 方程预估值接近者所对应的机理函数作为脱附的最概然机理函数，由此得到最终的动力学三因子。

2.2 主曲线法校验

Gotor 等[15,16]提出主曲线法来判定等温和非等温热分解反应动力学模型。该方法引入广义时间 θ 的概念，以转化率 α=0.5 为参考点，建立以广义动力学方程为基础的主曲线判定公式，通过重构动力学曲线来判定动力学模型函数，可用以校验脱附过程最概然机理函数的准确性。

主曲线即为即为 $g(\alpha)/g(0.5)$~α 关系曲线，将基于 TPD 数据的实验主曲线与基于动力学机理函数的标准主曲线作对比，可直观判断合适机理函数。其中标准主曲线可通过将各机理函数积分形式(表 1)代入 $g(\alpha)/g(0.5)$~α 关系曲线得到。对于实验主曲线，则可由 $g(\alpha)$表达式转换得到[17]：

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{AE}{R\beta}p(x) \quad (5)$$

表 1 常见机理函数的微分与积分表达式

Table 1 Expressions of f(α) and g(α) for common Reaction Models

符号	模型	微分形式	积分形式
	扩散模型		
D_1	一维扩散	$(1/2)\alpha^{-1}$	α^2
D_2	二维扩散	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
D_3	三维扩散(Z-L-T 方程)	$(3/2)(1-\alpha)^{4/3}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^2$
	成核模型		
A_m	随机成核与成核生长 (JMA 方程；参数 m=2, 3/2, 4/3, 1, 2/3, 1/2, 1/3 and 1/4)	$m(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1-1/m}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/m}$
P_4	幂函数法则	$(2/3)\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
	几何收缩模型		
R_2	相边界反应(圆柱形对称)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
R_3	相边界反应(球形对称)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
	反应级数模型		
F_0 (R_1)	零级	1	α
F_1 (A_1)	一级	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
F_2	二级	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
F_3	三级	$(1-\alpha)^3$	$0.5[(1-\alpha)^{-2}-1]$

式中，E 为 Kissinger 方程所得脱附活化能；$p(x)$为 Arrhenius 温度积分函数，其中 $x=E/RT$，函数可由唐万军近似式得到[18]：

$$p(x)=\frac{e^{-x}}{x}\left(\frac{1}{1.002x+1.874}\right) \quad (6)$$

由式(5)，基于参照点 α=0.5，可得到如下关系：

$$\frac{g(\alpha)}{g(0.5)}=\frac{p(x)}{p(0.5)} \quad (7)$$

式中，$x_{0.5}=E/RT_{0.5}$，$T_{0.5}$ 为对应于 50% 脱附转化率的温度。实验主曲线则通过 E_a 和 T 求得不同转化率下的 x 值，再以 $p(x)/p(x_{0.5})$对 α 作图得到。

3 结果与讨论

3.1 吸附剂表征结果分析

三种介孔碳的小角 XRD 表征结果如图 1 所示。可以看出，CMK-3、CMK-5 和 FDU-15 在 2θ = 0.5~2.5°均展示了较显著的衍射峰，体现了长程有序的二维六方结构(p6mm)[19,20]。其中，基于 SBA-15 作为硬模版复刻的反相结构 CMK-3，与 FDU-15 峰形类似，侧面体现 FDU-15 在结构上与 SBA-15 的相似性，但前者较后者晶面间距小(衍射角较大)。

三种介孔碳与椰壳 AC 的孔径分布及相应的 Ar 吸脱附等温线如图 2 所示，所求得的比表面积(S_{BET})、微孔孔容(V_{micro})、介孔孔容(V_{meso})、最概然孔径(d_p)如表 2 所示。可以看出，三种介孔碳等温线均呈 IV 型等温线，在 P/P_0=0.4~0.8 处存在滞后环，表明有序的介孔结构[21]。CMK-3 和 CMK-5 具有较窄介孔结构，而 FDU-15 介孔分布较宽，三者均具有微孔分布；椰壳 AC 则主要呈无规则的微孔分布。CMK-5 具有显著的超微孔(<0.7nm)、微孔(0.7~2nm)与介孔(d_p=3.32nm)分布，S_{BET} 最高(1522m^2/g)；CMK-3 则具备更大的介孔分布(d_p=4.88nm)与少量超微孔分布(V_{micro}=0.03 cm^3/g)，S_{BET} 居其次(1440m^2/g)；FDU-15 的主介孔孔径(~3.64nm)与 CMK-5 接近，V_{meso} 与 S_{BET}(1026m^2/g)则均不及前两者。S_{BET} 值上，三种介孔碳均高于椰壳 AC。

基于 SBA-15 硬模版得到的 CMK-3 与 CMK-5 的不同之处在于 CMK-3 为空间碳棒阵列，而 CMK-5 为空间碳管阵列，后者的碳管内空间组成了显著均一的微孔分布。FDU-15 呈类似于 SBA-15 材料的六方孔道排布[22]，孔内存在诸多碳化过程中所形成大小不一的粗、细介孔与微孔，因而具备较宽的孔径分布。可以看出，三种介孔碳中与有序主介孔并存的细介孔与一定微孔分布对表面积贡献较大，均高于以无序微孔为主的椰壳 AC。

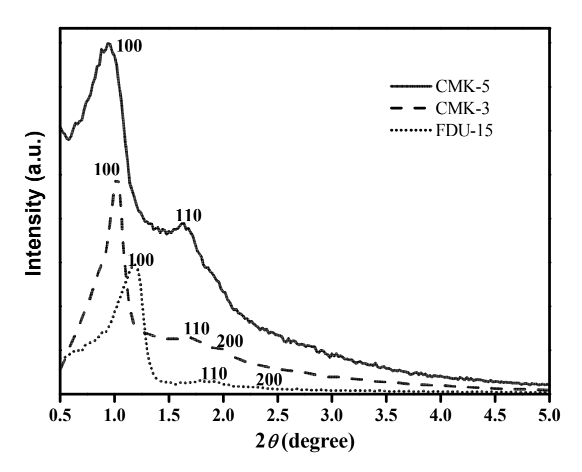


图 1 介孔碳的小角 XRD 谱图

Fig.1 Small angle XRD patterns of order meso-carbons

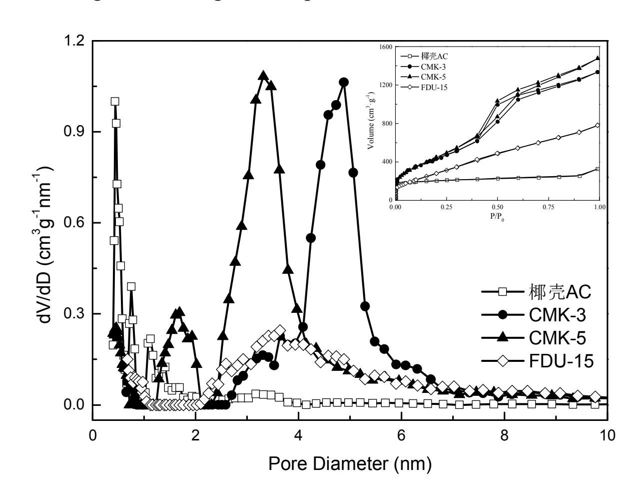


图 2 吸附剂孔径分布图与氩气吸脱附等温线)

Fig.3 Pore size distribution of adsorbents and corresponding Ar adsorption-desorption isotherms at 87 K

表 2 介孔碳的孔结构参数

Table1 Pore structure parameters of adsorbents

吸附剂	S_{BET} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	d_p (nm)
CMK-3	1440	0.03	1.63	4.88
CMK-5	1522	0.23	1.55	3.32
FDU-15	1026	0.05	0.91	3.64
椰壳 AC	789	0.25	0.13	0.44

3.2 TPD 实验曲线分析

萘在四种吸附剂上的 TG 和 DTG 曲线分别如图 2、图 3 所示。可以看出各组样品在不同升温速率下的总失重量基本一致，表明了在相应脱附温度范围

内基本完全脱附。从 TG 曲线中可大体看出，萘在四种吸附剂上的吸附量(脱附量)大小排序为：CMK-5>CMK-3>FDU-15 >椰壳 AC，与吸附剂 S_{BET} 值排序一致。

从 DTG 曲线可以看出，随着升温速率的增高，脱附速率曲线峰值对应的温度 T_{max} 升高。三种介孔碳样品的 T_{max} 均小于传统椰壳 AC，表明介孔碳材料对萘具有更好的再生性能。吸附剂的 T_{max} 呈如下排序：CMK-5<CMK-3≈FDU-15<椰壳 AC。其中 CMK-5 的脱附温度较其它吸附剂明显低，且脱附峰型较窄，450K 即能完全脱附，反映了脱附更易更快捷的特性。CMK-3 与 FDU-15 的脱附温度相近，但 CMK-3 的 DTG 曲线峰型较不对称、拖尾现象较明显[23]，高于 600K 仍存在脱附可能。对于传统吸附剂椰壳 AC，T_{max} 高达 520K，且 DTG 曲线拖尾严重，需达到 800K 方能脱附完全。

以上为萘在各吸附剂上根据脱附温度和 DTG 曲线峰型判断得到的宏观脱附特性，其反应的内在脱附行为与机制与动力学特性有关。因此需通过脱附动力学三因子的评估做进一步的分析。

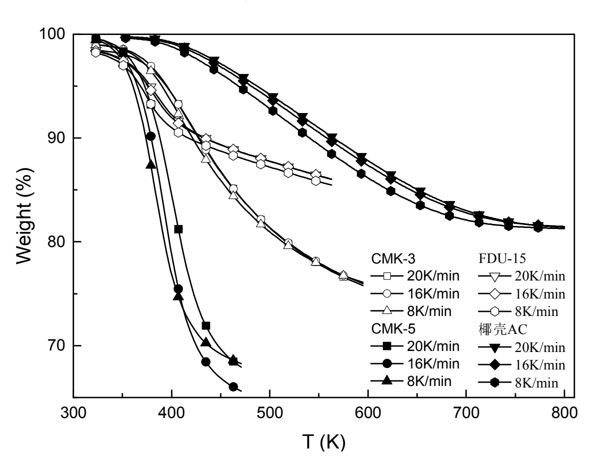


图 3 萘在几种碳基吸附剂上的 TG 曲线

Fig.3 TG curves of naphthalene on adsorbents

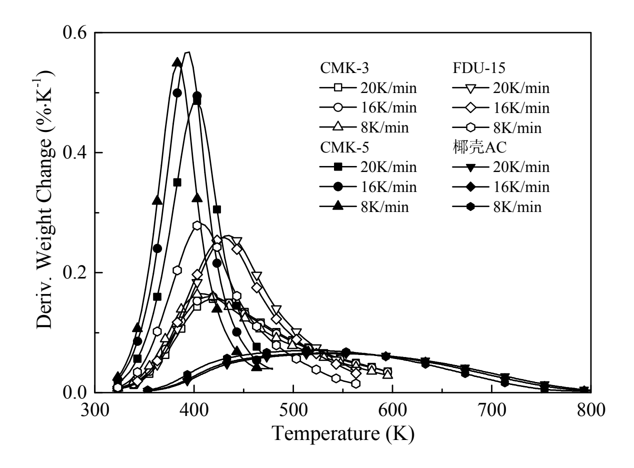


图 4 萘在几种碳基吸附剂上的 DTG 曲线

Fig.4 DTG curves of naphthalene on adsorbents

3.3 脱附动力学三因子求算

根据 TPD 实验结果，提取相应的 DTG 曲线特征值，基于式(3)Kissinger 方程对各组样品的 E_a 和 ln$A$ 进行预估。所得结果，萘在 CMK-3、CMK-5、FDU-15、椰壳 AC 上脱附的 E_a(kJ/mol)和 ln$A$(/min) 分别为 63.7 和 14.9、57.2 和 13.0、47.1 和 8.4、99.7 和 18.2，线性拟合度 R^2 均大于 0.99。进一步地，基于式(4)C-R 方程，逐一采用表 1 所示机理函数对各 TPD 实验数据进行拟合，根据拟合结果，针对四种吸附剂上的脱附筛选出如下几种拟合度较高的机理函数：A_1、$A_{2/3}$、$A_{1/3}$、$A_{1/4}$、F_2。通过进一步与 Kissinger 方程预估的 E_a 和 ln$A$ 值比较分析，获得萘在 CMK-3、CMK-5、FDU-15、椰壳 AC 上的脱附机理函数分别为 $A_{1/3}$ 、$A_{2/3}$、F_2、$A_{1/4}$。

图 5 对比了萘在四种吸附机上脱附的主曲线标准值与实验值，其中标准值选取了基于 A_1、$A_{2/3}$、$A_{1/3}$、$A_{1/4}$、F_2 的主曲线。对比发现，萘在萘在 CMK-3、CMK-5、FDU-15、椰壳 AC 上的实验主曲线分别与基于 $A_{1/3}$、$A_{2/3}$、F_2、$A_{1/4}$ 的标准主曲线接近，该结果与上述 C-R 方程所得结果完全一致，证实了其可靠性。萘在四种吸附剂上的脱附动力学三因子汇于表 3，其中 E_a 与 ln$A$ 为 C-R 法基于各自机理函数所求得三个升温速率下的平均值。

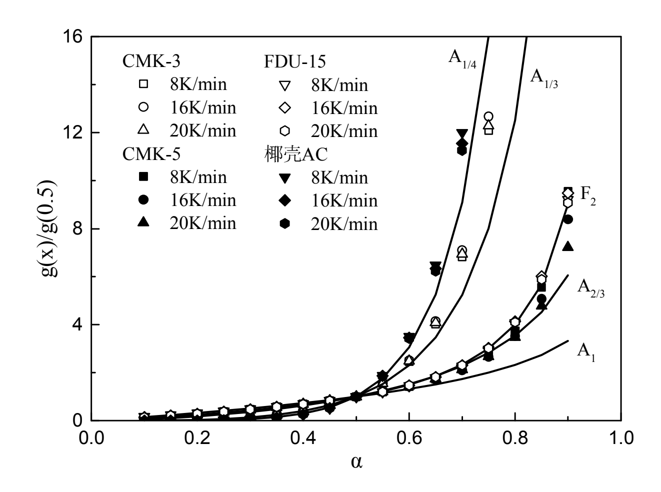


图 5 萘在各吸附剂上脱附的主曲线标准值与实验值对比图

Fig.5 Comparisons of standard and experimental masterplots for naphthalene desorption on adsorbents

表 3 C-R 法所求得萘在各吸附剂上的脱附动力学三因子

Table 3. Desorption kinetic triplet for naphthalene

on each adsorbent obtined by the C-R Method

三因子	CMK-3	CMK-5	FDU-15	椰壳 AC
机理函数	$A_{1/3}$	$A_{2/3}$	F_2	$A_{1/4}$
E_a (kJ/mol)	67.0	58.3	46.5	101.5
ln$A$ (min^{-1})	14.9	13.5	11.4	19.5

3.4 脱附机制分析

萘在各吸附剂上的脱附过程中，萘分子从表面扩散到主体气相会因孔道结构的不同而呈现不同脱附动力学机制。图 6 为三种介孔材料的孔道结构示意图。从表 3 可以看出，除了 FDU-15，其余吸附剂上萘的脱附动力学均满足基于成核生长模型的 JMA 速率方程，$g(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^n$。其常描述相变及分解过程中的反应动力学[24]，式中指数 n 与反应形式密切相关[25]。当 n<0.5 时，反应主要为扩散控速；0.5<n<1 时，反应主要为界面反应控速；n>1，反应主要为晶核形成与生长控速[26]。

萘在椰壳 AC 和 CMK-3 上的脱附动力学均呈 JMA 扩散控速机制，又鉴于二者较大的 E_a(101.5 kJ/mol 和 67.0 kJ/mol)可以判断，椰壳 AC 内及 CMK-3 碳棒壁内的无序超微孔及微孔分布导致了萘(分子动力学直径为 0.66 nm[27])在脱附过程中较大的内扩散阻力，使其成为主要控速步骤；椰壳 AC 更小的 n 值($A_{1/4}$)则表明更大的扩散阻力。

萘在 CMK-5 上的脱附动力学呈 JMA 界面反应控速，可以看出 CMK-5 的碳管阵列(图 6)使得萘在碳管内外均存在贯通的扩散空间，脱附扩散阻力较低，此时控速步骤主要是萘与碳表面之间的界面作用。同时 CMK-5 的超微孔、微孔、介孔多类型孔道分布的特性使萘在其上的吸脱附过程存在更多最适匹配位点，且各类孔径分布均一，进一步促进了脱附扩散，使其整体脱附性能最优(图 4)。

对于萘在 FDU-15 上脱附所呈现的机理函数 F_2 为二级反应控速机制，表示该脱附过程可能趋向于一种热分解反应。事实上从图 5 可以看到，FDU-15 的实验主曲线与 $A_{2/3}$ 标准主曲线亦接近，说明其与 CMK-5 的界面反应控速相似，但 FDU-15 可能在整体上对萘的束缚作用较弱，脱附控速形式略有不同，为反应级数模型。这主要与 FDU-15 特殊的孔道结构有关。从孔径分布(图 2)可知，FDU-15 的孔径分布较宽，其孔道结构应主要以主介孔(d_p=3.64 nm)伴随粗、细介孔及微孔的形式存在，这些主介孔内壁的内壁或通或闭，构成开放式的交联孔道，使得萘的脱附扩散阻力较低。同时，相比 CMK-5，FDU-15 较丰富的介孔构型以及较低的微孔分布使其对萘有着更多适配的介孔吸附位，整体上对萘的束缚较弱，呈现较低 E_a(46.5 kJ/mol)。然而，由于 FDU-15 的孔道有序度远不及 CMK-5，在宏观上对萘的脱附仍较难，即呈现较高的脱附温度。综合以上分析可以发现，微孔与细介孔的存在形式以及与之匹配介孔的有序度，是取决萘脱附性能是否优越的关键因素。

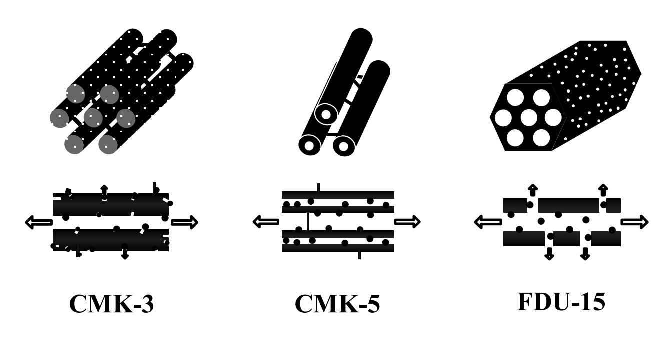


图 6 三种介孔碳的孔结构示意图

Fig.6 Schematic description of pore structures for meso-carbons

4 结论

(1)三种介孔碳 CMK-3、CMK-5 和 FDU-15 对萘的脱附再生性能明显优于传统椰壳 AC，T_{max} 排序呈 CMK-5<CMK-3≈FDU-15<椰壳 AC。

(2)采用 Kissinger 方程预估、C-R 方程求算、主曲线法校验的组合式热分析手段准确获取了萘在四种吸附剂上的脱附动力学三因子。

(3)萘在椰壳 AC(E_a=101.5 kJ/mol)上脱附内扩散阻力最大，CMK-3(E_a=67.0 kJ/mol)居其次，二者均为扩散控速。

(4)CMK-5(E_a=58.3 kJ/mol)与 FDU-15(E_a=46.5 kJ/mol)均为反应控速。CMK-5 由于微孔较多而 E_a 较高，但较 FDU-15 具备更有序的多类型孔道分布，整体上对萘的脱附性能最佳。

参考文献

[1] Gibson D T. Microbial Degradation of Organic Compounds [M]. NewYork: Mareel Dekker. 1984.

[2] Aranda A, Navarro M V, García T, et al. Temperature Swing Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Activated Carbons[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(24): 8193-8198.

[3] Mastral A M, García T, Callén M S, et al. Assessement of Phenanthrene Removal from Hot Gas by Porous Carbons[J]. Energy & fuels, 2001, 15(1): 1-7.

[4] 周宏仓，蔡华侠，薛鸿斌，等. 萘在炭质吸附剂上的静态吸附机理[J]. 环境科学研究, 2010 (5): 658-662.
ZHOU Hongcang, CAI Huaxia, XUE Hongbin, et al. Static Adsorption Mechanism of Naphthalene on Carbonaceous Sorbents[J]. Research of Environmental Sciences, 2010 (5): 658-662.

[5] Liu Y, Li Z, Yang X, et al. Performance of Mesoporous Silicas (MCM-41 and SBA-15) and Carbon (CMK-3) in the Removal of Gas-phase Naphthalene: Adsorption Capacity, Rate and Regenerability[J]. RSC Advances, 2016, 6(25): 21193-21203.

[6] Kosuge K, Kubo S, Kikukawa N, et al. Effect of Pore Structure in Mesoporous Silicas on VOC Dynamic Adsorption/Desorption Performance[J]. Langmuir, 2007, 23(6): 3095-3102.

[7] Li Z, Liu Y, Yang X, et al. Performance of Mesoporous Silicas and Carbon in Adsorptive Removal of Phenanthrene as a Typical Gaseous Polycyclic Aromatic Hydrocarbon[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 239: 9-18.

[8] Joo S H, Choi S J, Oh I, et al. Ordered Nanoporous Arrays of Carbon Supporting High Dispersions of Platinum Nanoparticles[J]. Nature, 2001, 412(6843): 169-172.

[9] Jun S, Joo S H, Ryoo R, et al. Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(43): 10712-10713.

[10] Meng Y, Gu D, Zhang F, et al. A Family of Highly Ordered Mesoporous Polymer Resin and Carbon Structures from Organic−organic Self-assembly[J]. Chemistry of materials, 2006, 18(18): 4447-4464.

[11] Meng Y, Gu D, Zhang F, et al. Ordered Mesoporous Polymers and Homologous Carbon Frameworks: Amphiphilic Surfactant Templating and Direct Transformation[J]. Angewandte Chemie, 2005, 117(43): 7215-7221.

[12] 孟苗苗，刘应书，李子宜，姜理俊. 有序介孔碳对低浓度气相萘的吸附特性分析[J]. 化工学报，2017. (待发表)
MENG Miaomiao, LIU Yingshu, LI Ziyi, JIANG Lijun. Adsorption characteristics of low concentration gaseous naphthalene on ordered mesoporous carbons[J]. CIESC Journal, 2017. (In Press)

[13] 周宏仓，薛鸿斌，张翠翠，等. 萘和苊在活性炭上的脱附动力学研究[J]. 中国电机工程学报，2010 (32): 35-40.
ZHOU Hongcang, XUE Hongbin, ZHANG Cuicui, et al. Desorption Kinetics of Naphthalene and Acenaphthene on Activated Carbon[J]. Proceedings of the CSEE, 2010 (32): 35-40.

[14] Coats A W, Redfern J P. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. Nature 1964, 201:68-69.

[15] Gotor F J, Criado J M, Malek J, et al. Kinetic Analysis of Solid-state Reactions: the Universality of Master plots for Analyzing Isothermal and Nonisothermal Experiments[J]. The journal of physical chemistry A, 2000, 104(46): 10777-10782.

[16] Perez-Maqueda L A, Criado J M, Gotor F J, et al. Advantages of Combined Kinetic Analysis of Experimental Data Obtained Under any Heating Profile[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2002, 106(12): 2862-2868.

[17] Ozawa T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965, 38(11): 1881-1886.

[18] Wanjun T, Yuwen L, Xi Y, et al. Kinetic Studies of the Calcination of Ammonium Metavanadate by Thermal Methods[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43(9): 2054-2059.

[19] Dou B, Qin H, Li J, et al. Adsorption Performance of VOCs in Ordered Mesoporous Silicas with Different Pore Structures and Surface Chemistry[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2-3):1615-1624.

[20] Vinu A, Hossain K Z, Kumar G S, et al. Adsorption of L-histidine over Mesoporous Carbon Molecular Sieves[J]. Carbon, 2006, 44(3): 530-536.

[21] Zhai Y, Tu B, Zhao D. Organosilane-assisted Synthesis of Ordered Mesoporous Poly (furfuryl alcohol) Composites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(1): 131-140.

[22] Lin D H, Jiang Y X, Chen S R, et al. Preparation of Pt Nanoparticles Supported on Ordered Mesoporous Carbon FDU-15 for Electrocatalytic Oxidation of CO and Methanol[J]. Electrochimica Acta, 2012, 67:

127-132.

[23] Li Z, Liu Y, Yang X, et al. Desorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Mesoporous Sorbents: Thermogravimetric Experiments and Kinetics Study[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(5): 1183-1191.

[24] Drewien C A, Tallant D R, Eatough M O. Thermal Stability and Decomposition Kinetics of $Li_2Al_4CO_3(OH)_{12}·3H_2O$[J]. Journal of Materials Science, 1996, 31(16): 4321-4325.

[25] Millet P, Dantzer P. Impedance of Metal Hydride Electrodes. Rate of Phase Transformation Limited by Nucleation and Growth Mechanisms[J]. Electrochemistry Communications, 1999, 1(5): 163-166.

[26] Hancock J D, Sharp J H. Method of Comparing Solid‐State Kinetic Data and Its Application to the Decomposition of Kaolinite, Brucite, and $BaCO_3$[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1972, 55(2): 74-77.

[27] Ahmad R, Wong-Foy A G, Matzger A J. Microporous Coordination Polymers as Selective Sorbents for Liquid Chromatography[J]. Langmuir, 2009, 25(20): 11977-11979.